

# АДСОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА PdTa

*С. С. Кульков, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова\**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634 050, Томск, Россия*

*Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
634 021, Томск, Россия*

Поступила в редакцию 27 марта 2014 г.

Методом псевдопотенциала с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала проведено изучение адсорбции водорода на поверхности сплава PdTa. Определены наиболее предпочтительные позиции адсорбции водорода на двух поверхностях, (001) и (110) с низкими индексами. Показано, что на поверхности PdTa(001), оканчивающейся одним или двумя слоями тантала, а также на PdTa(110) более предпочтительна адсорбция водорода в мостиковой позиции. Предпочтительность адсорбции в обогащенных танталом позициях обусловлена частичной занятостью его *d*-оболочки. Показано, что при адсорбции более существенно изменяется электронная структура состояний, вовлеченных во взаимодействие с водородом, что сопровождается соответствующими сдвигами этих состояний и появлением пиков на плотностях электронных состояний металла в области расположения водородной валентной зоны. Проведен анализ влияния водорода на электронные и структурные характеристики изученных поверхностей. Рассчитаны диффузионные барьеры водорода в объеме сплава и при удалении от поверхности в глубь материала.

DOI: 10.7868/S0044451014090193

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие водорода с металлами интенсивно изучается экспериментальными и теоретическими методами с тех пор, как было открыто, что палладий может обратимо поглощать водород [1, 2]. Неубывающий интерес к водороду в металлах обусловлен поисками альтернативных источников энергии. Известно, что палладий и его сплавы используются как для водородонакопительных элементов, так и для водородопроницаемых мембран. В то же время палладий имеет серьезные недостатки, поскольку расширение и сжатие решетки в зависимости от концентрации водорода при его внедрении и извлечении приводит к разрушению металла. С другой стороны, взаимодействие водорода с атомами палладия приводит к появлению индуцированных водородом вакансий [3–5], что также отражается на прочности материала в технологических циклах. Улучшение механических свойств может быть

достигнуто за счет легирующих добавок. Например, легирование серебром увеличивает срок службы палладиевых мембран, однако стоимость этих материалов очень высока. Кроме того, диффузия водорода в гранцентрированном палладии остается ниже, чем в объемно-центрированных металлах, таких как Ta, V, Zr, Nb и др. [6]. В то же время на поверхности этих металлов образуются оксиды, что препятствует диффузии водорода с их поверхности. Данная проблема актуальна и для сплава TiFe, который также считается одним из перспективных материалов для хранения водорода. В работах [7, 8] предлагалось использовать палладиевое покрытие, чтобы предотвратить образование оксидов на его поверхности. Как было показано в нашей работе [9], палладиевое покрытие на поверхности титановых сплавов является проницаемым для водорода. Аналогичное решение было предложено и в работе [10]. Использование структур на основе металлов V группы с палладиевым покрытием позволяет не только улучшить диффузию водорода, но и уменьшить стоимость мембран на их основе.

В меньшей степени изучалось влияние структу-

\*E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

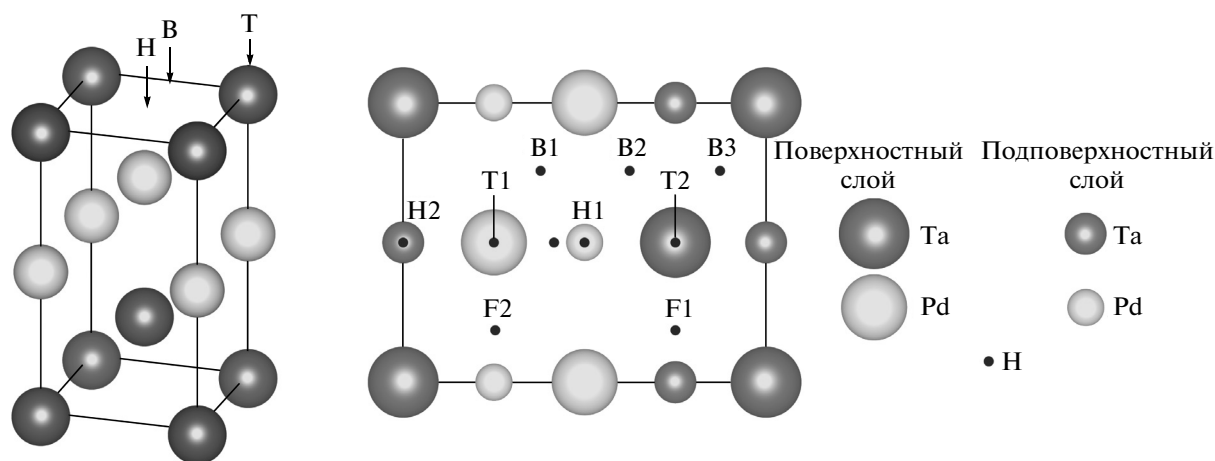


Рис. 1. Атомная структура сплава PdTa, а также позиции адсорбции водорода на поверхности (001) и (110). Символы обозначают соответствующие позиции: Н — ямочная, В — мостиковая, Т — вершинная, F — трехкратно координированная позиция

ры и состава бинарных сплавов палладия на их реакционную способность по отношению к водороду, а также взаимодействие водорода на поверхностях таких сплавов. Известно, что адсорбция водорода изучалась на трех поверхностях, (001), (110) и (111), сплава PdFe как с гранцентрированной кубической структурой типа NaCl, так и со структурой  $L1_0$  [11, 12]. Тантал обладает хорошей растворимостью в Pd и образует с ним серию сплавов, таких как PdTa, Pd<sub>2</sub>Ta и Pd<sub>3</sub>Ta, различающихся симметрией и концентрацией компонентов. Отметим, что сплав PdTa имеет тетрагональную структуру с симметрией  $P4/nmm$  (рис. 1). С одной стороны, структура сплава представляет собой две решетки, подобные объемно-центрированным (если не обращать внимание на их состав), а, с другой стороны, PdTa имеет слоистую структуру с чередующимися парами слоев палладия и тантала в направлении [001]. В этой связи представлялось интересным изучить особенности взаимодействия водорода с данным сплавом.

Целью настоящей работы является изучение адсорбции водорода на поверхностях PdTa (001) и (110) с низкими индексами, а также процесса диффузии водорода как в объеме, так и с поверхности в глубь материала.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

В работе использовался метод псевдопотенциала, реализованный программным кодом VASP [13, 14], с обобщенным градиентным приближением для об-

менно-корреляционного функционала (GGA91) [15]. Энергия обрезания кинетической энергии была равна 400 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке Монхорста–Пака  $8 \times 8 \times 1$ . Сходимость по полной энергии считалась достигнутой, если различие полных энергий для двух последовательных итераций не превышало  $10^{-4}$  эВ. Рассчитанные теоретические параметры PdTa, равные  $a = 3.302 \text{ \AA}$  и  $c = 6.090 \text{ \AA}$ , согласуются хорошо с экспериментальными значениями ( $a = 3.279 \text{ \AA}$  и  $c = 6.036 \text{ \AA}$  [16]).

Поверхность PdTa(001) является нестехиометрической и может иметь четыре типа окончания — одним или двумя слоями Pd или Ta. Атомная структура поверхности PdTa(001) моделировалась 12–14-слойными пленками, а стехиометрической поверхности PdTa(110) семислойными пленками, разделенными промежутком вакуума не менее  $10 \text{ \AA}$ . Оптимизация структур проводилась до достижения минимальных сил на атомах поверхностных слоев около  $0.01 \text{ эВ/\AA}$ . Для определения сил, действующих на атомы, использовалась динамика Ньютона. Релаксация атомных позиций проводилась как в направлении нормали к поверхности, так и в планарных направлениях.

Отметим, что расчеты проводились с использованием двух моделей — симметричных и несимметричных пленок. В модели симметричных пленок плоскость симметрии находилась между двумя атомными слоями палладия или тантала, при этом позиции атомов четырех центральных слоев фиксировались, а положения атомов других слоев оптимизиро-

вались до достижения минимальных сил на атомах. В этом случае энергия адсорбции ( $E_{ads}$ ) вычислялась по формуле

$$E_{ads} = -\frac{1}{2}(E_{\text{H-PdTa}} - E_{\text{PdTa}} - E_{\text{H}_2}), \quad (1)$$

где  $E_{\text{H-PdTa}}$  и  $E_{\text{PdTa}}$  — полные энергии сплава с водородом и без него, а  $E_{\text{H}_2}$  — энергия молекулы водорода. Множитель  $1/2$  показывает, что адсорбция водорода рассматривалась на обеих поверхностях пленок.

В случае модели несимметричных пленок три атомных слоя на одной из поверхностей фиксировались при значениях, равных объемным, а атомы остальных слоев могли смещаться при оптимизации структуры. При использовании данной модели водород рассматривался только на одной поверхности, а энергия адсорбции водорода оценивалась как разность полных энергий структуры с водородом на поверхности и без него, взятая с обратным знаком, к которой прибавлялась половина полной энергии молекулы водорода.

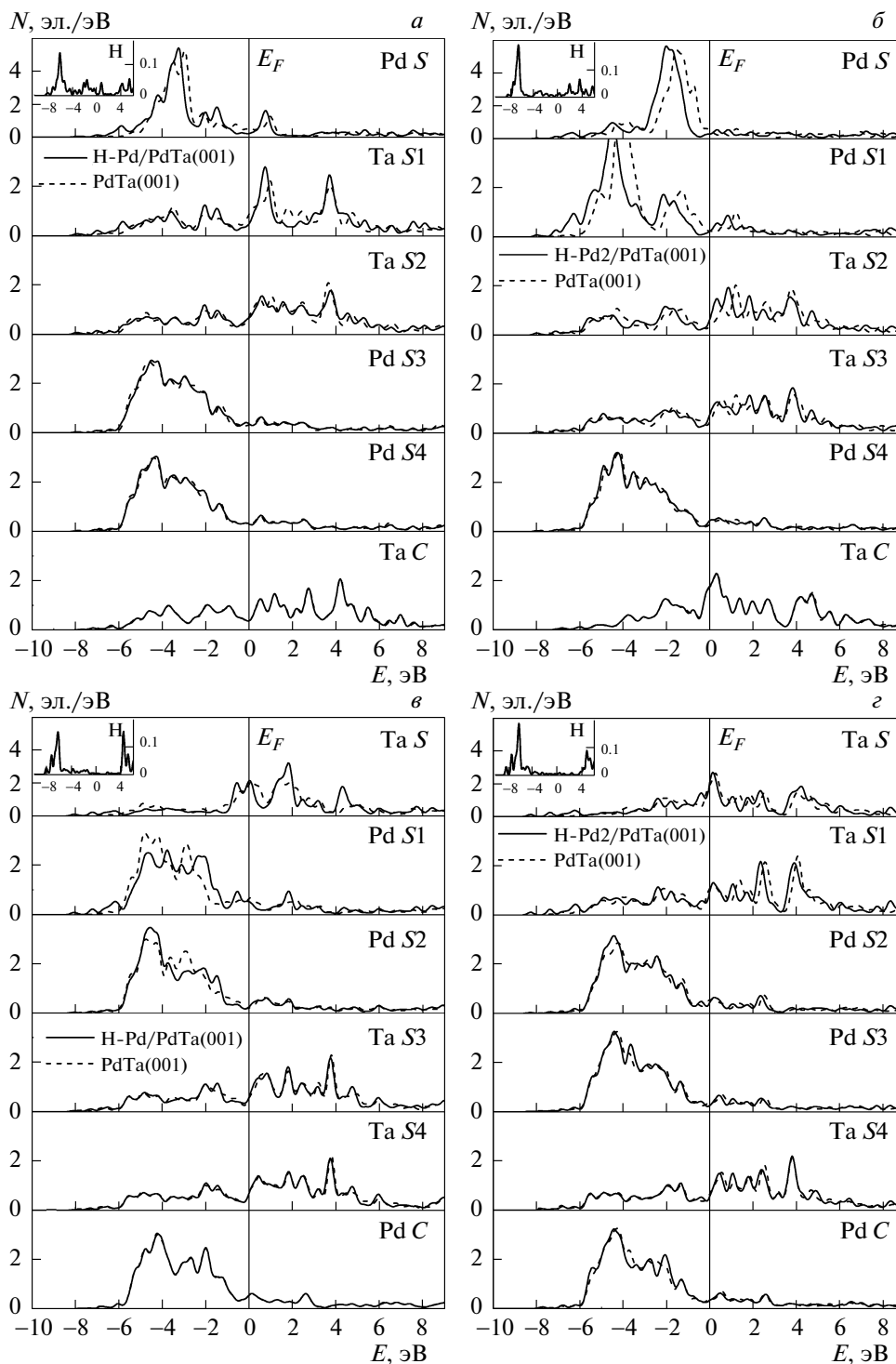
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Адсорбция водорода на поверхности PdTa(001)

На поверхности PdTa(001) рассматривались три высоко-симметричные позиции для водорода: ямочная H-позиция в центре квадратной поверхностной решетки над атомом подповерхностного слоя, вершинная T-позиция над атомами поверхностного металла и мостиковая B-позиция между двумя поверхностными атомами (рис. 1). В зависимости от окончания поверхности введем обозначения Pd/PdTa и Pd2/PdTa, если поверхность (001) оканчивается соответственно одним или двумя слоями палладия. Аналогичные обозначения будут использоваться и для поверхности, оканчивающейся танталом. На рис. 2 приведены локальные плотности электронных состояний (ПЭС) поверхностных атомов для четырех возможных окончаний поверхности PdTa(001), а также с адсорбированным водородом. Видно, что имеются значительные изменения в форме локальной ПЭС поверхностного атома палладия для системы Pd/PdTa, по сравнению с данной характеристикой для атомов объемных слоев, что обусловлено уменьшением координационного числа на поверхности. На поверхностной ПЭС палладия присутствует резкий пик при энергии  $-3.3$  эВ, а занятая часть валентной зоны сужается и смещается

к уровню Ферми (рис. 2a). Еще более значительное изменение в ПЭС поверхностного палладия наблюдается, если поверхность оканчивается двумя слоями палладия (рис. 2б). В этом случае состояния поверхностного палладия значительно смещаются относительно состояний подповерхностного атома, при этом резкий пик ПЭС поверхностного палладия находится при энергии  $-1.9$  эВ, а подповерхностного атома в районе  $-4.5$  эВ. Для поверхности с танталовым окончанием изменения в локальных ПЭС не столь существенны как по сравнению с объемными слоями, так и при появлении второго слоя тантала. Состояния тантала в сплаве PdTa расположены выше энергии Ферми, поскольку они лишь частично заполнены. На поверхности наблюдается частичное опустошение состояний тантала (рис. 2в,г), вследствие перераспределения электронной плотности к подповерхностным слоям, что обусловлено изменением координации атомов на поверхности. На рис. 2 видно, что адсорбция в ямочной H-позиции, в которой водород взаимодействует как с атомами поверхностного, так и подповерхностного слоя, приводит к изменениям локальных ПЭС атомов только ближайших к поверхности слоев. Поверхностный и подповерхностный атомы имеют пики ПЭС при тех же самых энергиях, где расположены состояния водорода, а ПЭС атомов четвертого слоя от поверхности практически не отличаются от соответствующих для системы без водорода.

Напомним, что на чистой поверхности Pd(001) наиболее предпочтительной является адсорбция водорода, именно, в ямочной H-позиции, при этом энергия адсорбции в мостиковой B-позиции лишь примерно на  $0.1$  эВ меньше. Известно, что энергии адсорбции водорода зависят существенно как от позиции адсорбции, так и от состава поверхностных слоев [17]. Как видно в табл. 1, для трех окончаний поверхности (001) наибольшие энергии получены в случае адсорбции водорода в мостиковой B-позиции между атомами тантала, тогда как для Pd/PdTa(001) энергии адсорбции в H- и B-позициях практически равны. Отметим, что большие положительные значения энергии адсорбции, согласно обозначениям (1), свидетельствуют о лучших адсорбционных свойствах водорода на данной поверхности. Расчеты энергии адсорбции, проведенные в рамках двух моделей симметричных и несимметричных пленок, показали, что разница в энергиях не превышает примерно  $0.05$  эВ, поэтому в табл. 1 даны результаты несимметричного подхода для моделирования поверхности. Отметим, что положение атома водорода относительно поверхности и релаксация поверх-



**Рис. 2.** Изменения в локальных DOS PdTa при адсорбции водорода в H-позиции на поверхности (001) с одним слоем палладия (а) и тантала (в) и двумя слоями палладия (б) и тантала (г). Локальные ПЭС чистых поверхностей показаны штриховыми линиями. Символы S и C обозначают поверхностный и объемный слой, а S1, S2 — соответствующие подповерхностные слои

**Таблица 1.** Энергия адсорбции ( $E_{ads}$ ) водорода, положение водорода ( $h_0$ ) относительно поверхностного слоя, а также релаксация ( $\Delta_{12}$ ) первого межслоевого расстояния на поверхности PdTa(001)

H-PdTa(001)	Позиция	H-Ta/PdTa	H-Ta2/PdTa	H-Pd/PdTa	H-Pd2/PdTa
$E_{ads}$ , эВ	В	1.17	0.82	0.12	0.25
	Н	0.40	0.50	0.16	0.07
	Т	0.34	0.13	-0.31	-0.90
$h_0$ , Å	В	1.07	1.09	0.81	0.41
	Н	0.51	0.40	0.55	0.20
	Т	1.78	1.79	1.62	1.57
$\Delta_{12}$ , %	В	-10.0	15.3	-4.5	3.8
	Н	-3.3	3.9	-6.2	2.7
	Т	-14.7	9.1	-6.2	6.2

ности также хорошо согласуются в обеих моделях. Релаксация поверхности рассчитывалась по формуле  $\Delta_{12} = (d_{12} - d_0)/d_0$ , где  $d_{12}$  — расстояние между поверхностным и подповерхностным слоями, а  $d_0$  — межплоскостное расстояние в объеме.

Известно, что водород предпочитает такие позиции адсорбции на поверхности, которые могут обеспечить приблизительно один электрон для образования связи с его  $s$ -электроном. Расчет переноса заряда по методике Бадера [18] показал, что в случае адсорбции в мостиковой позиции между атомами тантала к водороду переходит заряд примерно 0.8 электрона. Поскольку электронные состояния локализованы в реальном пространстве, анализ парциальных ПЭС позволяет определить природу взаимодействия металла и водорода на поверхности. На рис. 3а видно, что в случае поверхности, оканчивающейся танталом, имеется сильная гибридизация  $s$ -состояний водорода с  $s$ -,  $d$ -состояниями поверхностного тантала. Происходит опустошение  $s$ -,  $d_{xz}$ -,  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей, чьи состояния испытывают наибольшие смещения при взаимодействии с водородом в мостиковой позиции. Именно для этих состояний, вовлеченных во взаимодействие с водородом, наблюдается смещение их центров тяжести при адсорбции водорода. Необходимо также отметить, что расположенные ниже слои пленок взаимодействуют с водородом не напрямую, а через образование гибридных состояний с ближайшими соседями. Таким образом, изменения в форме  $s$ -,  $d$ -состояний в поверхностном слое по сравнению с состояниями для чистой поверхности сплава могут быть непосредственно связаны с предпочтительными взаимо-

действиями металл-водород, которые сильно зависят от положения адсорбата на поверхности [19].

Добавление второго слоя тантала ухудшает энергию адсорбции в В-позиции, при этом увеличивается первое межслоевое расстояние и длина связи H-Ta изменяется от 1.96 Å на Ta/PdTa(001) до 1.99 Å. В ямочной Н-позиции ситуация противоположная, а именно, наблюдается увеличение энергии адсорбции. Последнее может быть связано с тем обстоятельством, что в ямочной позиции на поверхности Ta/PdTa(001) водород адсорбируется над атомом палладия подповерхностного слоя. Адсорбция водорода в вершинной позиции над палладием на Pd(001) поверхности энергетически не выгодна ( $E_{ads} = -0.11$  эВ), что согласуется с выводом, сделанным в работе [20]. На поверхности с двойным слоем тантала водород в ямочной позиции адсорбируется над подповерхностным атомом тантала. В этом случае перенос заряда к водороду составляет 0.76 электрона, что существенно больше (на  $0.2e$ ), чем на поверхности Ta/PdTa(001).

Как видно в табл. 1, адсорбция водорода в вершинной Т-позиции более предпочтительна на поверхности Ta/PdTa(001), чем на Pd/PdTa(001), что обусловлено электронными факторами, а именно, заполненностью  $d$ -зоны в случае палладия, тогда как на  $d$ -оболочке тантала находятся лишь три электрона. В вершинной позиции водород преимущественно взаимодействует с  $d_{z^2}$ -орбиталями тантала (рис. 3б). На рис. 3 видно, что на соответствующих парциальных ПЭС имеются пики, наведенные взаимодействием с водородом. Резкий пик водородной зоны при энергиях  $-2.5$  эВ согласуется хоро-

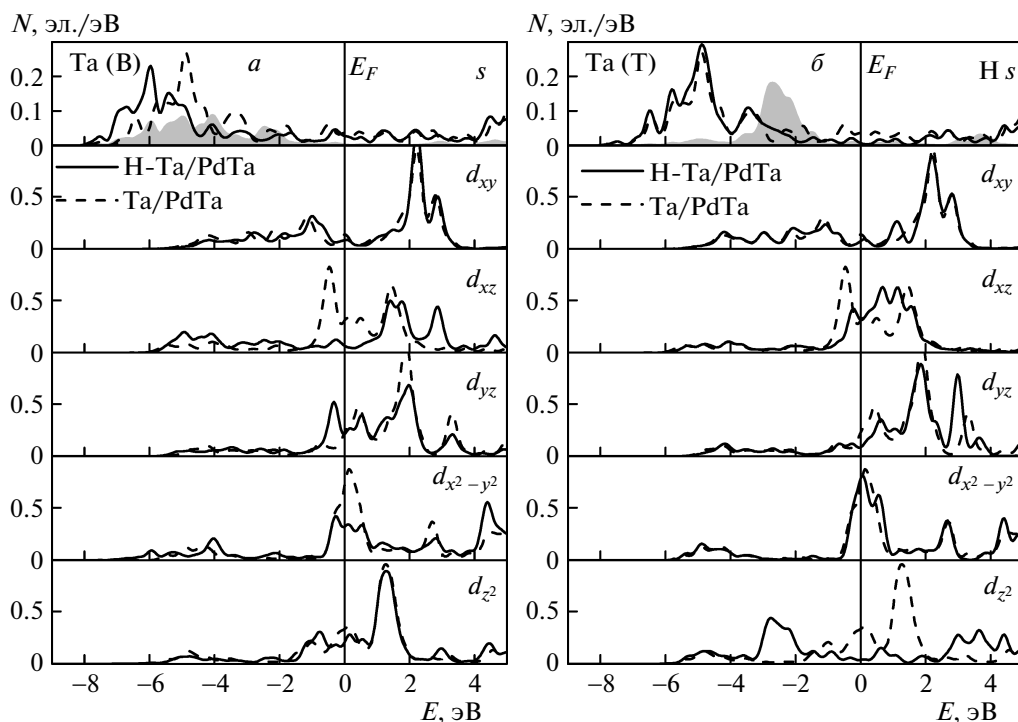


Рис. 3. Парциальные ПЭС поверхностных атомов тантала при адсорбции водорода в мостиковой (а) и вершинной (б) позициях на поверхности Ta/PdTa(001)

шо с пиком  $d_{z^2}$ -орбиталей Ta. Поскольку состояния  $t_{2g}$ -симметрии ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ) заполняются раньше, чем  $e_g$ -симметрии ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ),  $d_{z^2}$ -состояния тантала практически не заполнены и необходимый для взаимодействия с водородом электрон тантал может получить только за счет перераспределения заряда между состояниями  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -симметрии. Образование связующих состояний Ta–H сопровождается уменьшением числа  $d$ -состояний металла вблизи энергии Ферми. На рис. 3б видно, что происходит опустошение  $d_{xz}$ -орбиталей и сдвиг этих состояний выше энергии Ферми. В случае адсорбции в вершинной позиции над Pd, наоборот,  $d_{z^2}$ -состояния полностью заняты, что не позволяет им участвовать во взаимодействии с водородом. Отметим, что в этом случае для поверхностей с палладиевым окончанием к водороду переносится лишь примерно  $0.1e$ , тогда как заряд, равный примерно  $0.9e$  был получен для поверхности с танталовым окончанием.

Когда поверхность оканчивается палладием, то наличие тантала в подповерхностном слое ведет к уменьшению энергии адсорбции в ямочной позиции на  $0.30$  эВ по сравнению с расчетом для чистой поверхности Pd(001), где энергия равна  $0.46$  эВ. Хотя энергия адсорбции увеличивается в мостиковой

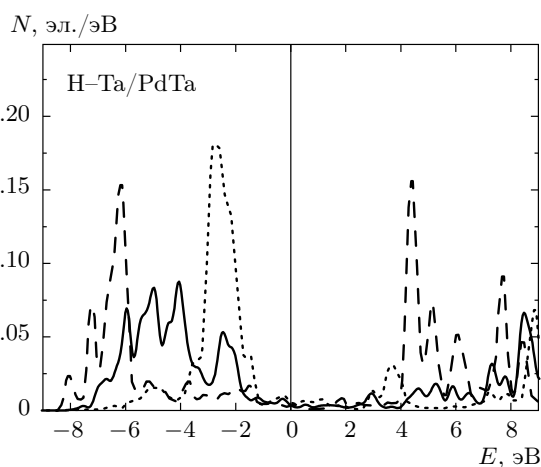


Рис. 4. Положение валентной зоны водорода в зависимости от позиции сорбции на поверхности Ta/PdTa(001): сплошная линия — В-позиция, штриховая — Н-позиция, пунктир — Т-позиция

В-позиции на поверхности с двойным слоем палладия (табл. 1), но в ямочной позиции она уменьшается из-за причин, упомянутых выше, поскольку в этом случае водород адсорбируется над подповерх-

ностным палладием. При адсорбции водорода в рассмотренных позициях на поверхности положение водородной зоны существенно смещается по энергетической шкале (рис. 4), что отражает локальный характер взаимодействия водорода с поверхностью.

Отметим, что адсорбция водорода сильно влияет на релаксацию поверхности. Полученные значения релаксации первого межслоевого расстояния для чистой поверхности составляют  $-5.3\%$  и  $-15.0\%$  в случае окончания одним слоем соответственно палладия или тантала. Релаксация первого межслоевого расстояния менее выражена в случае поверхности с двойным слоем металла. Значения  $\Delta_{12}$  равны  $-2.7\%$  и  $2.8\%$  соответственно для Pd2/PdTa(001) и Ta2/PdTa(001). Как видно в табл. 1, отрицательная релаксация поверхности уменьшается при адсорбции водорода, причем этот эффект наиболее выражен для позиций, где водород ближе расположен к поверхности. Первое межслоевое расстояние увеличивается в случае поверхностей с двойным окончанием металла, что обусловлено электростатическим взаимодействием атомов в данных слоях.

Энергетические зоны и поверхностные состояния вдоль симметричных направлений двумерной зоны Бриллюэна для рассчитанных чистых поверхностей и с адсорбированным водородом в H-позиции представлены на рис. 5. К поверхностным состояниям были отнесены состояния, вероятность локализации которых в поверхностном, подповерхностном слоях и вакууме была более 70%. Видно, что существенные изменения наблюдаются в поверхностных спектрах при появлении дополнительного слоя металла. Так, поверхностных водородных состояний (самые нижние состояния на рис. 5 (справа)) становится больше в случае второго слоя палладия, в то же время их число практически не изменяется при появлении второго слоя тантала (кривые не приведены). В последнем случае число поверхностных состояний возрастает вблизи энергии Ферми и выше, что связано с перераспределением состояний тантала в этой области, что также демонстрируют поверхностные ПЭС, приведенные ранее на рис. 2.

Была проведена оценка работы выхода и ее изменения при адсорбции водорода. Работа выхода определялась как разность между усредненным по плоскости потенциалом в середине промежутка вакуума и значением энергии Ферми. Значения 4.91 эВ и 4.46 эВ были получены для поверхностей Ta/PdTa(001) и Ta2/PdTa(001). Меньшее различие в работе выхода было получено для Pd/PdTa (4.81 эВ) и Pd2/PdTa (5.06 эВ). Небольшое понижение работы выхода наблюдается для поверхностей,

оканчивающихся двойным слоем металла, тогда как работа выхода практически не изменялась при адсорбции на Pd/PdTa(001) и повышалась лишь на 0.05 эВ на поверхности Ta/PdTa(001). Такого же порядка изменения в работе выхода наблюдаются в железе (меньше 0.1 эВ [21]) и палладии (примерно 0.2–0.3 эВ в зависимости от позиции адсорбции [20]). Подчеркнем, что эксперимент для чистого палладия дает изменения порядка 0.12 эВ [22]. Изменения в работе выхода связаны с перераспределением зарядовой плотности вблизи поверхности, что, в свою очередь, ведет к появлению поверхностного дипольного момента.

### 3.2. Адсорбция водорода на поверхности PdTa(110)

На поверхности PdTa(110) имеется большее разнообразие позиций для адсорбции водорода, что обусловлено различным окружением данных позиций. Схематично рассмотренные позиции представлены на рис. 1. Анализ изменений межслоевых расстояний при релаксации чистой поверхности PdTa(110) показал, что атомы тантала и палладия смещены в поверхностном слое на 0.11 Å, при этом тантал расположен ниже, чем палладий. Атомы тантала смещаются на 3.5% по направлению к объему, а атомы палладия — на 1.2% в сторону вакуума. Как и на поверхности PdTa(001), максимальная энергия адсорбции водорода была получена для мостиковой V1-позиции между двумя атомами тантала (табл. 2). На рис. 6 видно, что в этой позиции водород предпочитает взаимодействовать преимущественно с состояниями  $t_{2g}$ -симметрии. Делокализованные  $s$ -состояния тантала сильнее смещаются при взаимодействии с водородом по сравнению с соответствующими  $d$ -состояниями. Меньшая предпочтительность мостиковой позиции между двумя атомами палладия обусловлена теми же причинами, что и на поверхности PdTa(001). Из двух ямочных позиций наиболее предпочтительна для адсорбции водорода H1-позиция с преобладанием тантала среди ближайших соседей. Как видно на рис. 6, наибольший вклад во взаимодействие с водородом дают состояния  $d_{xz}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -симметрии как тантала, так и палладия.

Поскольку на поверхности (110) бинарных сплавов титана [17] большие энергии связи водорода с поверхностью были получены при его адсорбции в так называемых трехкратно координированных F-позициях, данные позиции также были рассмотрены и на поверхности PdTa(110). Предпочти-

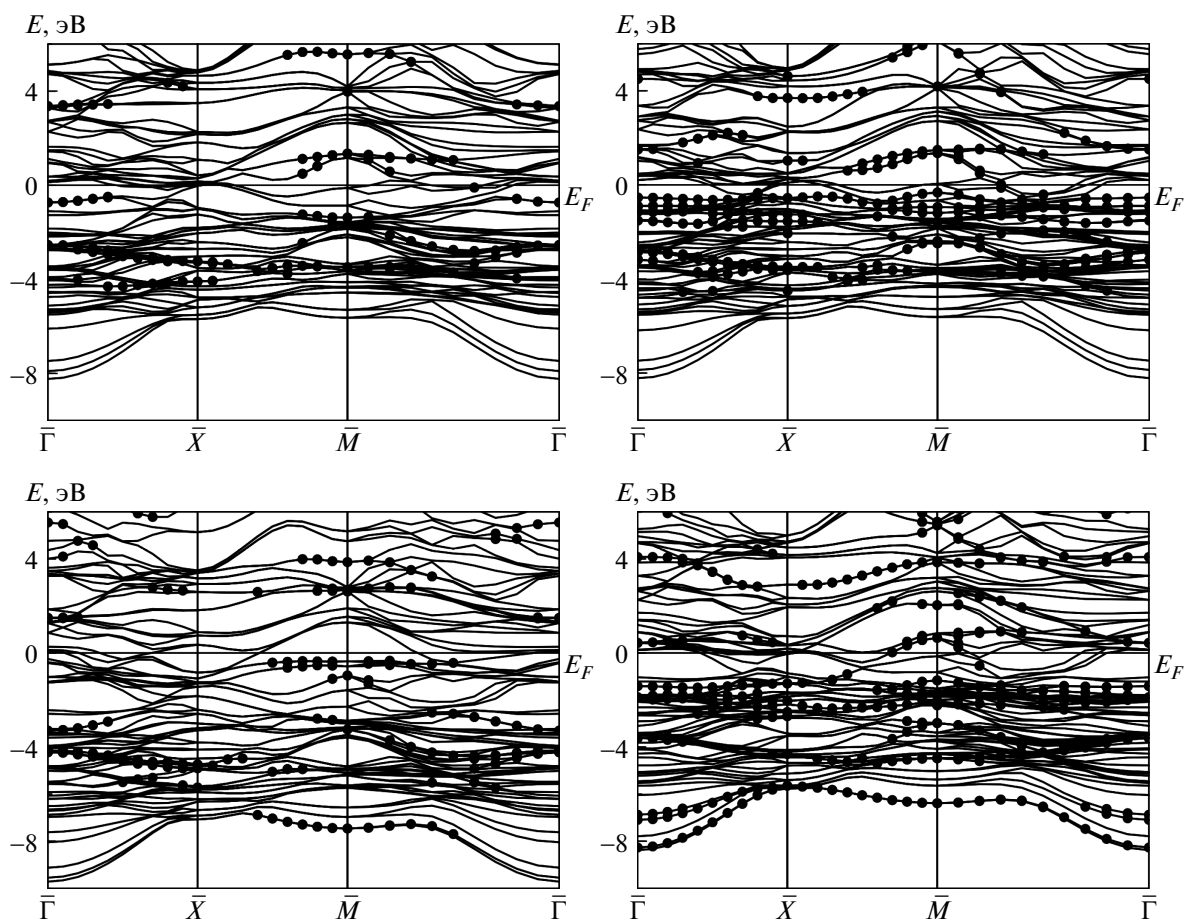


Рис. 5. Изменения в поверхностных состояниях при адсорбции водорода в H-позиции на поверхности PdTa(001): спектры чистых поверхностей с одним (слева) и двумя (справа) слоями палладия в поверхностном слое (вверху) и с адсорбированным водородом (внизу)

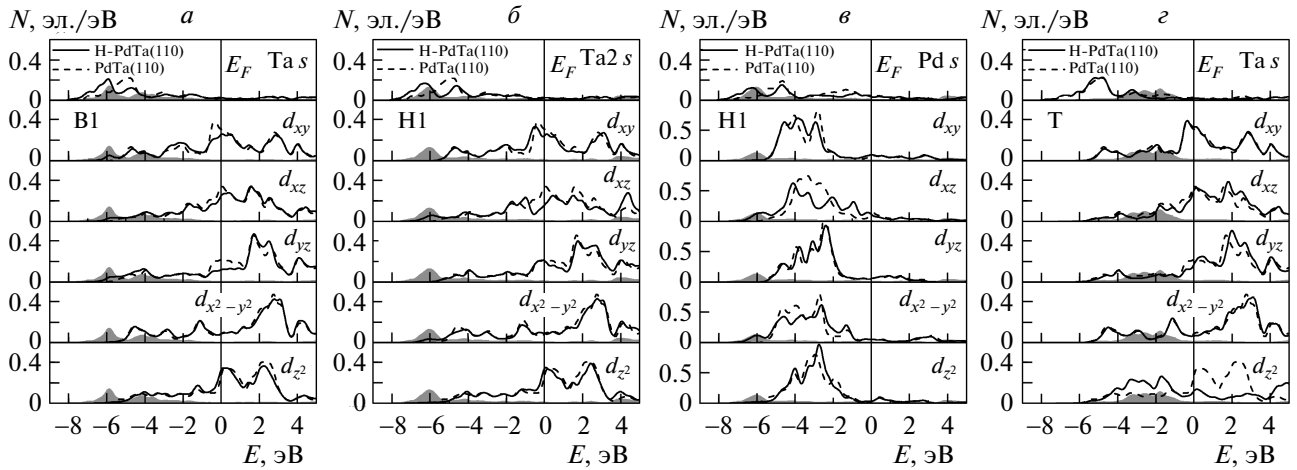
Таблица 2. Энергия адсорбции ( $E_{ads}$ ) водорода, положение водорода ( $h_0$ ) относительно поверхностного слоя, а также релаксация ( $\Delta_{12}$ ) первого межслоевого расстояния на поверхности PdTa(110)

H-PdTa(110)	B1	B2	H1	H2	F2	Pd-T	Ta-T
$-E_{ad}$ , эВ	0.98	0.24	0.54	0.31	0.35	-0.12	0.06
$h_0$ , Å	1.25	1.09	1.13	1.06	1.10	1.62	1.81
H-Pd, Å	2.68	1.84	1.89	1.80, 2.57	1.96, 1.87	1.62	3.24
H-Ta, Å	1.92	2.73	1.97, 2.62	1.98	2.05	3.15	1.81
$\Delta_{12}^{Ta}$ , %	-1.9	-2.8	-2.0	-2.3	-2.3	-3.5	1.6
$\Delta_{12}^{Pd}$ , %	-0.43	3.2	1.6	3.3	2.4	1.2	-0.24

тельность H- и F-позиций для адсорбции водорода обусловлена тем, что он предпочитает, прежде всего, взаимодействовать с делокализованными s-электронами (рис. 6). Как видно на рис. 1, та-

ких F-позиций также может быть две, причем в одной из них преобладают атомы тантала (F1), а в другой палладия (F2). В принципе, можно рассмотреть еще четыре F-позиции, кроме показанных на

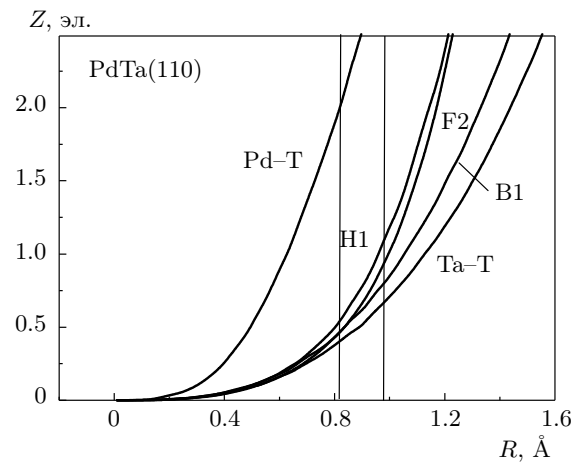




**Рис. 6.** Парциальные плотности электронных состояний поверхностных атомов тантала (палладия) при адсорбции водорода в мостиковой (а), ямочной (б, в) и вершинной (г) позициях на поверхности PdTa(110). Серым цветом показаны s-состояния водорода

рис. 1, но они являются нестабильными, поскольку водород при релаксации смещается из этих позиций к H1- или H2-позициям. Расчеты показали, что из F1-позиции водород уходит в позицию танталового моста, а энергия адсорбции в F2-позиции с преобладанием палладия примерно на 0.05–0.10 эВ больше, чем в H2-позиции или позиции палладиевого моста (B2). Обе вершинные позиции водорода над атомами тантала или палладия являются менее стабильными по сравнению с другими позициями, как и на поверхности (001). Парциальные ПЭС на рис. 6 показывают изменения состояний при адсорбции и конкретные орбитали, вовлеченные во взаимодействие с водородом, в рассмотренных позициях. В целом проведенные расчеты показывают также большую предпочтительность позиций, координированных атомами тантала, для адсорбции водорода на PdTa(110).

Выше отмечалось, что предпочтительность определенных позиций для адсорбции водорода может быть обусловлена тем, что в этих позициях имеется приблизительно один электрон, который может образовать пару с электроном водорода. В этой связи на чистой поверхности PdTa(110) была проведена оценка заряда в сферах, центр которых находился в точке, равной половине длины связи поверхностный металл–водород, над соответствующими позициями водорода. Как видно на рис. 7, во всех позициях за исключением Pd–T в сфере имеется заряд порядка 0.7–1.0 электрона, тогда как для вершинной позиции над палладием заряд в сфере достигает примерно 2.0 электронов. Данные расчеты подтверждают,



**Рис. 7.** Заряд в сферах над позициями сорбции водорода в зависимости от их радиуса. Вертикальными линиями показана половина длины связи H–Pd и усредненная величина в случае связи H–Ta

что водороду трудно образовать связь с палладием в вершинной позиции.

### 3.3. Диффузия водорода

Чтобы оценить диффузионные барьеры для водорода в сплаве, был использован метод, предложенный в работе [23]. Задавались начальное и конечное положения водорода, а промежуточные положения рассчитывались методом линейной интерполяции. Отметим, что расчет энергии абсорбции во-

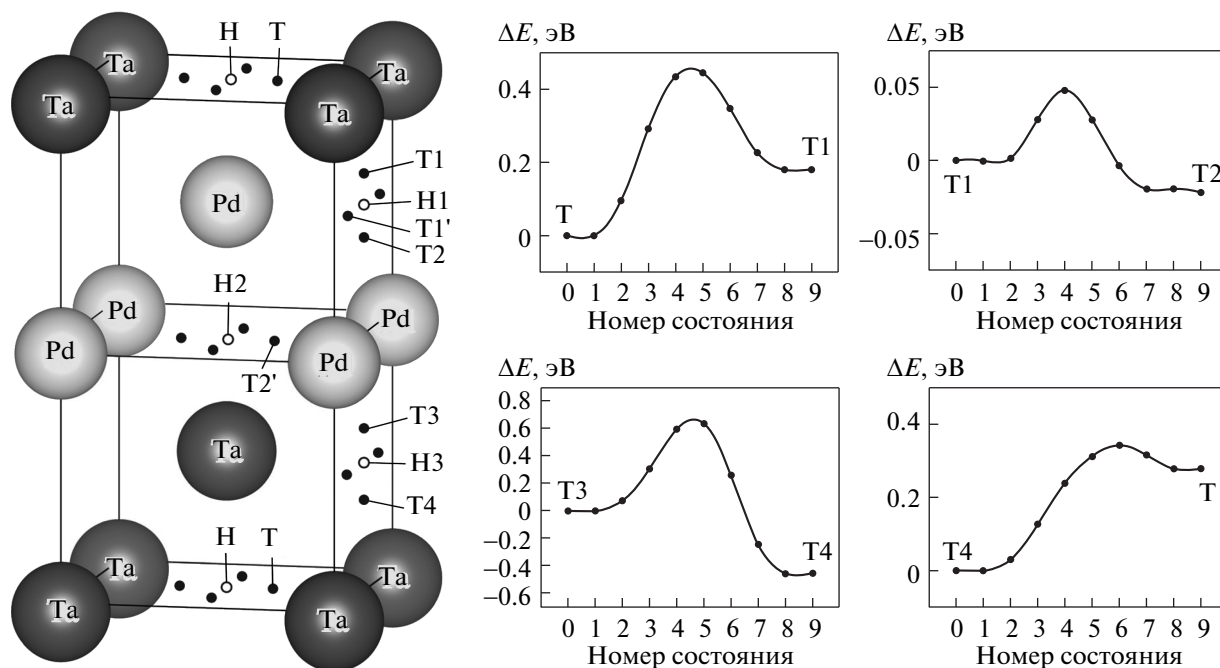


Рис. 8. Октаэдрические и тетраэдрические позиции водорода в PdTa и некоторые диффузионные пути водорода в сплаве

дородо в объемном сплаве PdTa для четырех октаэдрических позиций, различающихся составом ближайших атомов, показал, что наиболее предпочтительным является внедрение водорода в октаэдр, образованный пятью атомами Ta и одним атомом палладия (позиция H на рис. 8). Из октаэдрических H1- и H3-позиций водород смещается в искаженные тетраэдрические T1- и T4-позиции. Напомним, что в идеальной ОЦК-решетке, тетраэдрические позиции находятся в одной плоскости с октаэдрическими и смещены относительно них на  $a(1/4, 0, 0)$  или  $a(0, 1/4, 0)$ . Очевидно, что в сплаве тетраэдрические позиции несколько смещены. Смещение водорода из H1- и H3-позиций может быть обусловлено тем фактом, что в основании октаэдров находятся по два атома обоих компонентов сплава, а водород, как показано выше, предпочитает взаимодействовать с атомами тантала. Энергия связи в тетраэдрических позициях, различающихся составом, больше примерно на 0.2–0.7 эВ, чем в октаэдрических. Наиболее предпочтительна абсорбция водорода в тетраэдрах, образованных атомами тантала. На рис. 8 показаны некоторые диффузионные пути водорода в объемном материале. Максимальные энергетические барьеры были получены для диффузии водорода вбли-

зи позиций с преобладанием тантала: 0.45 эВ (T–T1) и 0.34 эВ (T4–T). Как видно на рис. 8, более предпочтительна диффузия между ближайшими тетраэдрами через палладиевый мост (T1–T2), поскольку в этом случае энергетический барьер практически отсутствует. В то же время он достигает 0.66 эВ в случае диффузии через танталовый мост (T3–T4) (рис. 8). Отметим, что в чистом палладии рассматривалась диффузия между ближайшими октаэдрами и было показано, что диффузия вдоль направления [111] через тетрапоры является более предпочтительной, чем прямая диффузия вдоль направления [110] [24]. При этом полученные значения энергетических барьеров различались практически в четыре раза (примерно 0.13 эВ вдоль направления [111] и около 0.54 эВ вдоль направления [110]). Экспериментальные значения энергетических барьеров находятся в интервале 0.23–0.30 эВ [24–26]. Значения энергетических барьеров в PdTa сильно зависят от локального окружения седловой точки, и они несколько больше, чем в чистом металле, что указывает на более низкий коэффициент диффузии в сплаве. В целом анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что диффузия водорода в сплаве будет проходить по искаженным тетраэдрическим порам.

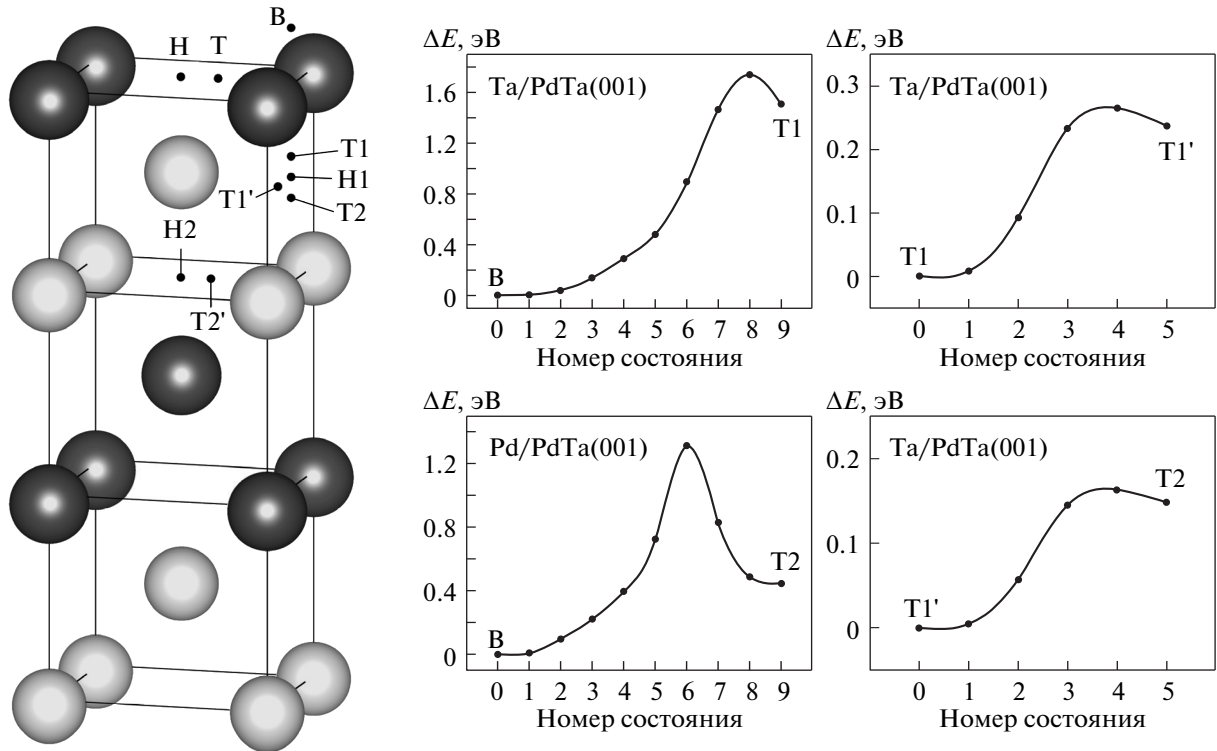


Рис. 9. Положения водорода на поверхности и в подповерхностных слоях PdTa(001), оканчивающейся одним слоем палладия или тантала, и диффузионные пути водорода с поверхности в подповерхностную область

Если рассматривать диффузию водорода с поверхности Ta/PdTa(001), то энергетический барьер резко возрастает. При миграции водорода из наиболее предпочтительной мостиковой В-позиции в Т1-позицию энергетический барьер достигает 1.74 эВ. В то же время значения энергетических барьеров по тетрапорам быстро уменьшаются от 0.45 эВ (Т–Т1) при удалении от поверхности материала в глубь сплава. Отметим, что диффузионный путь водорода из В-позиции может проходить через тетрапору на поверхности. Если поверхность оканчивается палладием, то энергетический барьер из позиции В в Т1 составляет 1.31 эВ (рис. 9). В целом проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что энергетические барьеры меньше вблизи обогащенных палладием позиций, тогда как возможна аккумуляция водорода в позициях, обогащенных танталом.

Необходимо отметить, что мы также изучали стабильность вакансионных  $V_n$ -комплексов и их взаимодействие с водородом и танталом в палладии. Расчеты показали, что примесь тантала приводит к понижению энергии образования вакансий и вакансионных комплексов в палладии. С другой сто-

роны, энергия взаимодействия водорода с танталом понижается в присутствии вакансионных комплексов. В целом примесь тантала способствует большему взаимодействию водорода с вакансионными  $V_n$ -комплексами. Экспериментальные исследования также указывают на стабильность комплексов Ta– $V_n$ –H [27, 28].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведен расчет электронной структуры поверхностей PdTa(001) и PdTa(110) с низкими индексами с учетом их релаксации. Изучено изменение поверхностной электронной структуры в зависимости от числа слоев палладия или тантала на поверхности PdTa(001). Показана предпочтительность адсорбции водорода в мостиковой позиции между атомами тантала как на поверхности Ta/PdTa(001), так и на поверхности PdTa(110). Добавление второго слоя тантала не приводит к сильным изменениям поверхностной электронной структуры и не отражается на тенденциях в энергетике связи водорода с поверхностью. Увеличение энер-

гии адсорбции в ямочной позиции на поверхности Ta<sub>2</sub>/PdTa(001) обусловлено тем, что адсорбция над подповерхностным атомом тантала более предпочтительна, чем над палладием, поскольку полностью заполненным  $d_{z^2}$ -орбиталям палладия невыгодно образовывать связь с водородом. Этой же причиной объясняется невыгодность адсорбции водорода в вершинных позициях над поверхностными атомами палладия как на поверхностях (001), так и (110). Показано, что тантал в подповерхностном слое приводит к ухудшению адсорбционных свойств водорода на поверхности Pd/PdTa(001).

В целом полученные результаты позволяют сделать вывод, что структура и состав поверхностных слоев существенным образом влияет на характеристики сорбции водорода. Водород, в свою очередь, влияет на электронную структуру поверхности и приводит к появлению гибридизированных состояний, причем положение данных состояний зависит от позиции сорбции водорода, что свидетельствует о локальности взаимодействия водорода на поверхности. Взаимодействие водорода с поверхностью сопровождается перераспределением заряда в поверхностных слоях и зарядовым переносом от поверхности к водороду.

Оценка зарядового переноса по методу Бадера показала, что водород является акцептором и в наиболее предпочтительных позициях к нему переносится заряд порядка 0.8 электрона. Адсорбция водорода не приводит к существенным изменениям работы выхода на поверхности (001), при этом она понижается для всех поверхностей за исключением поверхности Ta/PdTa(001).

Проведенные расчеты энергетических барьеров показали предпочтительность диффузии водорода по искаженным тетрапорам. Энергетические барьеры зависят от локального окружения водорода и возрастают при его диффузии вблизи обогащенных танталом позиций. Полученные результаты указывают, что тетраэдрические позиции с преобладанием тантала могут служить ловушками для водорода. Энергетические барьеры для диффузии водорода с поверхности существенно выше, чем в объеме, но быстро уменьшаются при удалении от поверхности.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia при поддержке Межрегионального центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами Национального исследовательского Томского государственного университета. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и

науки РФ (государственное задание № 2014/223), а также частично в рамках проекта III.23.1.1. ИФПМ СО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Водород в металлах*, под. ред. Г. Алефельда, И. Фёлькиля, Мир, Москва (1981), т. 2, с. 480.
2. Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System-Basic Bulk Properties*, Springer-Verlag, Berlin (1993), p. 309.
3. Y. Fukai and N. Okuma, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1640 (1994).
4. Y. Fukai, *J. Alloys and Comp.* **356–357**, 263 (2003).
5. В. М. Авдюхина, А. А. Анищенко, А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич, *ФТТ* **47**, 387 (2005).
6. S. A. Steward and T. L. Marker, *Review of Hydrogen Isotope Permeability through Materials*, Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-53441 (1983).
7. E. M. B. Heller, J. F. Suyver, A. M. Vredenberg et al., *Appl. Surf. Sci.* **150**, 227 (1999).
8. J. Sanders and B. Tatarchuk, *J. Phys. F* **18**, L267 (1988).
9. S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, V. E. Egorushkin et al., *Sol. St. Comm.* **126**, 405 (2003).
10. N. M. Peachey, R. C. Snow, and R. C. Dye, *J. Membrane Sci.* **111**, 123 (1996).
11. E. Gonzales, P. Jasen, N. J. Castellani et al., *Sol. St. Comm.* **131**, 81 (2004).
12. P. Jasen, E. Gonzales, N. J. Castellani et al., *Phys. Rev. B* **71**, 235422 (2005).
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
14. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
15. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
16. Ф. Шанк, *Структуры двойных сплавов*, Metallurgia, Москва (1973), с. 759.
17. С. С. Кульков, С. В. Еремеев, С. Е. Кулькова, *ФТТ* **51**, 1207 (2009).
18. W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 084204 (2009).
19. S. E. Kulkova, D. V. Valujsky, J. S. Kim et al., *Phys. Rev. B* **65**, 085410 (2002).

20. A. Eichler, J. Hafner, and G. Kresse, *J. Phys.: Cond Matter*. **8**, 7659 (1996).
21. D. E. Jiang and E. A. Carter, *Surf. Sci.* **547**, 85 (2003).
22. R. J. Behm, K. Christmann, and G. Ertl, *Surf. Sci. Lett.* **99**, A344 (1980).
23. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
24. X. Ke, G. J. Kramer, and O. M. Løvvik, *J. Phys: Condens. Matter* **16**, 6267 (2004).
25. A. N. Verbruggen, C. W. Hagen, and R. Griessen, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 1431 (1984).
26. S. Majorewski and B. Baranowski, *J. Phys. Chem. Sol.* **43**, 1119 (1982).
27. В. М. Авдюхина, А. А. Кацнельсон, А. И. Олемской, Г. П. Ревкевич, *Перспективные материалы* **3**, 5 (2001).
28. В. М. Авдюхина, А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич, Х. С. Хан, А. В. Седлецкий, *Кристаллография* **47**, 406 (2002).